

1/19/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012735272

WPI Acc No: 1999-541389/199946

XRAM Acc No: C03-117069

XRPX Acc No: N03-352949

New precious metal coated, corrosion stable magnetic metal nanocolloids useful for magnetic fluid seals, magnetic cell marking and separation and magneto-optical information storage

Patent Assignee: FRAUNHOFER GES FOERDERUNG ANGEWANDTEN (FRAU);
STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH (STUD); BONNEMANN H (BONN-I); BRIJOUX W (BRIJ-I); BRINKMANN R (BRIN-I); WAGENER M (WAGE-I)

Inventor: BOENNEMANN H; BRIJOUX W; BRINKMANN R; WAGENER M; BONNEMANN H

Number of Countries: 022 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19806167	A1	19990819	DE 1006167	A	19980214	199946 B
WO 9941758	A1	19990819	WO 99EP835	A	19990209	199946
EP 1055242	A1	20001129	EP 99904872	A	19990209	200063
			WO 99EP835	A	19990209	
JP 2002503882	W	20020205	WO 99EP835	A	19990209	200212
			JP 2000531855	A	19990209	
EP 1055242	B1	20020911	EP 99904872	A	19990209	200264
			WO 99EP835	A	19990209	
DE 59902648	G	20021017	DE 502648	A	19990209	200269
			EP 99904872	A	19990209	
			WO 99EP835	A	19990209	
US 6491842	B1	20021210	WO 99EP835	A	19990209	200301
			US 2000622081	A	20000811	
US 20030098437	A1	20030529	WO 99EP835	A	19990209	200337
			US 2000622081	A	20000811	
			US 2002173085	A	20020617	

Priority Applications (No Type Date): DE 1006167 A 19980214

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

DE 19806167	A1	9	H01F-001/44
-------------	----	---	-------------

WO 9941758	A1 G		H01F-001/00
------------	------	--	-------------

Designated States (National): CA JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 1055242	A1 G	H01F-001/00	Based on patent WO 9941758
------------	------	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE

JP 2002503882	W	22 H01F-001/20	Based on patent WO 9941758
---------------	---	----------------	----------------------------

EP 1055242	B1 G	H01F-001/00	Based on patent WO 9941758
------------	------	-------------	----------------------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IE IT LI LU NL SE

DE 59902648	G	H01F-001/00	Based on patent EP 1055242
-------------	---	-------------	----------------------------

Based on patent WO 9941758

US 6491842	B1	B01F-003/12	Based on patent WO 9941758
------------	----	-------------	----------------------------

US 20030098437	A1	H01F-001/04	Div ex application WO 99EP835
----------------	----	-------------	-------------------------------

Div ex application US 2000622081

Div ex patent US 6491842

Abstract (Basic): DE 19806167 A1

NOVELTY - Precious metal coated, corrosion stable magnetic metal nanocolloids are new.

DETAILED DESCRIPTION - Precious metal protected, corrosion resistant metal and alloy colloids are produced by treating previously or in-situ produced magnetic nanocolloids in solution with strong

THIS PAGE BLANK (USPTO)

reducing agents and reacting the resulting mixtures with precious metal salts.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for less than 20 nm size magnetic nanocolloid particles which have a precious metal covering and exhibit a corrosion stability of longer than 3 hr. as indicated by their magnetograms and their UV/visible spectra.

USE - As magnetic fluids with high saturation magnetization at low filling content in magnetic fluid seals, as magnetic cell markings when provided with a further cell-compatible coating, for magnetic cell separation and for magneto-optical information storage (claimed), e.g. as a sealing medium in magnetic fluid O-ring seals for sealing against dust and gases, as a lubricating and bearing medium in magnetic levitation bearings for rotating shafts, as recording medium e.g. in CDs and minidisks and as a magnetic medium for cell marking and separation in biological samples or for local application of medicaments.

ADVANTAGE - The resulting magnetic metal nanocolloids have long term stability, e.g. Au-protected Fe and Co colloids exhibit respective corrosion stabilities of more than 100 hr. and more than 20 hr.

pp; 9 DwgNo 0/6

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The magnetic colloids are Fe; Co, Ni or Fe/Co colloids. The strong reducing agent is selected from hydrides of main group I to III elements, complex hydrides of these elements or of tetraalkylammonium or reducing organometallic compounds of main group I to IV elements.

Title Terms: NEW; PRECIOUS; METAL; COATING; CORROSION; STABILISED; MAGNETIC ; METAL; USEFUL; MAGNETIC; FLUID; SEAL; MAGNETIC; CELL; MARK; SEPARATE; MAGNETO; OPTICAL; INFORMATION; STORAGE

Derwent Class: B04; L03; T03; V02; W04; X25

International Patent Class (Main): B01F-003/12; H01F-001/00; H01F-001/04; H01F-001/20; H01F-001/44

International Patent Class (Additional): B01F-017/18; B01J-013/00; G01N-033/543; G11B-005/62; G11B-005/712; G11B-011/105; H01F-001/14

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): B05-A03A; B11-C08; B12-K04; B12-M07; L03-B02; L03-B05F; L03-G04B

Manual Codes (EPI/S-X): T03-D01A1A; T03-D01A5; V02-A04; V02-B01; W04-D01A; X25-L06

Chemical Fragment Codes (M2):

01 A427 C730 C810 M411 M424 M430 M740 M782 M904 M905 N105 Q454 R024
R03034-K R03034-M

02 A426 C810 M411 M424 M430 M740 M782 M904 M905 N105 Q454 R024 R03036-K
R03036-M

03 A428 C810 M411 M424 M430 M740 M782 M904 M905 N105 Q454 R024 R03084-K
R03084-M

Chemical Fragment Codes (M6):

04 M905 Q454 R024 R120

Specific Compound Numbers: R03034-K; R03034-M; R03036-K; R03036-M; R03084-K
; R03084-M

Key Word Indexing Terms:

01 587-0-0-0-CL 90-0-0-0-CL 116-0-0-0-CL

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

DE 198 06 167 A 1

⑮ Int. Cl. 6:
H 01 F 1/44
G 11 B 5/62
B 01 J 13/00

⑯ Aktenzeichen: 198 06 167.6
⑯ Anmeldetag: 14. 2. 98
⑯ Offenlegungstag: 19. 8. 99

⑰ Anmelder:

Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim,
DE; Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V., 80636 München, DE

⑯ Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner, 50667
Köln

⑰ Erfinder:

Bönnemann, Helmut, Prof. Dr., 45470 Mülheim, DE;
Brijoux, Werner, Dr., 45470 Mülheim, DE;
Brinkmann, Rainer, 45470 Mülheim, DE; Wagener,
Michael, 28717 Bremen, DE

⑯ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
zu ziehende Druckschriften:

DE 26 00 958 C2
DE 196 54 864 A1
DE 44 19 173 A1
US 32 84 358
EP 04 36 041 A1
EP 03 43 934 A2

JP 1-20265 A, In: Patents Abstracts of Japan,
C-594, May 11, 1989, Vol. 13, No. 199;

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑯ Edelmetall-geschützte, antikorrasive magnetische Nanokolloide

⑯ Neue ein- und mehrmetallische magnetische Kolloid-
Partikel (z. B. Fe, Co, Ni, Fe/Co) der Größe bis zu 20 nm,
deren Oberfläche mit Edelmetallen, z. B. Pd, Ag, Pt oder
Au, vor Korrasion geschützt ist sowie ein Verfahren zur
Herstellung dieser Materialien. Diese Materialien dienen
in isolierter Form oder in Lösung u. a. als Dichtmedium
gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichtungen (flüssiger
O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender
Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magnetoop-
tischen Informationsspeicherung und ferner zur magne-
tischen Markierung von Zellen und deren Separation in
biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medi-
kamenten.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, ein- und mehrmetallische, magnetische Kolloid-Partikel (z. B. Fe, Co, Ni, Fe/Co) der Größe bis zu 20 nm, deren Oberfläche mit Edelmetallen z. B. Pd, Ag, Pt oder Au, vor Korrosion geschützt ist sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien.

Zur Herstellung ungeschützter, kolloidaler Magnetmetalle, insbesondere für Fe, Co, Ni, sind verschiedene Verfahren bekannt, z. B. Salzreduktion (G. Schmid (Ed.), Clusters and Colloids, VCH, 1994, EP 423 627 DE 44 43 705 und USP 5,620,584) thermische, fotochemische und sonochemische Zersetzung von Metall-Carbonylen und Nitrosylkomplexen (K. S. Suslick, T. Hyeon, M. Fang, A. A. Cichowlas in: W. Mosev (Ed.), Advanced Catalysts and Nanosfructured Materials, Chapter 8, pag. 197, Academic Press, 1996) sowie die Reduktion von Salzen bzw. die Zersetzung von Carbonylverbindungen in mikellaren Lösungen (O. A. Platonova, L. M. Bronstein, S. P. Solodovnikov, I. M. Yanovskaya, E. S. Obolonkova, P. M. Valetsky, E. Wenz, M. Antonietti, Colloid Polym. Sci. 275, 1997, 426). Die Langzeitstabilität solcher bisher vorgeschlagenen, kolloidalen Magnetmetalle gegen Luftsauerstoff ist jedoch unbefriedigend (siehe Vergleichsbeispiele: Tabelle 1, Nr. 2, 3 und 5, Abb. 1a, 2 und 4).

Ziel der vorliegenden Erfindung ist daher die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung korrosionsstabilier, kolloidaler magnetischer Nanometalle der Größe bis 20 nm durch Schützen der Partikelloberfläche gegen korrosiven Angriff mittels Edelmetallauflage.

Das japanische Patent JP 0727 2922 AZ beschreibt die Herstellung von antikorrosiven, harzgebundenen Fe-Magnetmetallen, die durch dreifache Beschichtung u. a. mit Edelmetallen geschützt sind. Dabei handelt es sich jedoch ausschließlich um beschichtete, magnetische Bulkmaterialien, die in der Nanotechnologie und für Magnetfluide nicht geeignet sind. Ein Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-geschützten, magnetischen Nanokolloidpartikeln bis 20 nm ist nicht bekannt. Toshima et al. beschreiben die Darstellung von Pd-Pt-Bimetallkolloiden (1,5–5,5 nm) mit kontrollierbarer Kern-Schale-Struktur (Y. Wang and N. Toshima, J. Phys Chem. B, 1997, 101, 5301). Schmid et al. beschreiben die Herstellung von goldumhüllten Pd-Partikel einer Größe von 20–56 nm mit Schichtstruktur (G. Schmid, H. West, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, and C. Grenthe, Chem. Eur. J. 1996, 1099). Die genannten Verfahren lassen jedoch sich auf die Kombination Magnetmetall (Fe, Co, Ni) und Edelmetallhülle nicht übertragen. J. Sinzig versuchte die Partikelloberfläche eines $N(Octyl)_4$ -stabilisierten Co-Kolloids durch chemisches "Plating" mit elementarem Gold gegen Korrosion zu schützen (J. Sinzig, Proefschrift, S. 74, Rijksuniversiteit te Leiden (NL) 1997). Dabei tritt an der Co-Oberfläche folgender Redoxvorgang auf: $12 \text{Co}^{0+} + 2 \text{AuCl}_3 \rightarrow \text{Co}_9\text{Au}_2 + 3 \text{CoCl}_2$. Auf diese Weise lässt sich die Oxidationsstabilität des Materials zwar verbessern, ist aber für die genannten Anwendungen noch unzureichend (siehe Vergleichsbeispiel: Beispiel Nr. 8, Tabelle 1 Nr. 6, Abb. 1b und 6).

Es wurde nun überraschend gefunden, daß korrosionsstabile, magnetische Nanokolloide erhältlich sind, indem man z. B. Fe-, Co-, Ni- oder legierte Fe/Co-Kolloide, nach Literatur bekannten Verfahren (s. o.) hergestellt oder "in-situ" erzeugt, unter strengstem Ausschluß von Luftsauerstoff in organischen Lösemitteln mit starken Reduktionsmitteln behandelt, z. B. Hydride der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 3 des Periodensystems der Elemente, komplexe Hydride der selben Elemente oder des Tetraalkylammoniums oder reduzierend wirkende metallorganische Verbindungen der Hauptgruppen 1 bis 4 des Periodensystems der Elemente, und zu dieser Mischung Edelmetallsalze, z. B. des Pd, Ag, Pt oder Au, vorzugsweise in Lösung, im Molverhältnis (Kolloid : Edelmetallsalz) $> 1 : 1$ vorzugsweise $1 : 0,3$ zugibt. Als Lösemittel können hierbei Aliphaten, Aromaten, Ether und als Reduktionsmittel z. B. die obengenannten Hydride und metallorganische Verbindungen im Molverhältnis (Reduktionsmittel : Kolloid) von mindestens $1 : 1$, vorzugsweise $> 3 : 1$ verwendet werden.

Die so erhaltenen Edelmetall-geschützten, antikorrosiven magnetischen Nanokolloide der Größe bis 20 nm sind langzeitstabil, z. B. ist bei dem Au-geschützten Fe-Kolloid bis zum Abbruch der Messung nach 100 Stunden keine Abnahme der Magnetisierung J durch Korrosion festzustellen. Die Materialien können in isolierter Form oder in Lösung, ohne ihre Verwendung einschränken zu wollen, z. B. als Dichtmedium gegen Staub und Gase in Magnetfluiddichten (flüssiger O-Ring), zur Schmierung und Lagerung rotierender Wellen (magnetisches Levitationslager), zur magnetooptischen Informationsspeicherung, z. B. in Compact- und Minidisks, und ferner, nach Aufbringung einer weiteren zellverträglichen Beschichtung, zur magnetischen Markierung von Zellen und deren magnetische Separation in biologischen Proben oder zur Lokalapplikation von Medikamenten eingesetzt werden. Die überlegene Korrosionsstabilität der neuen Materialien im Vergleich zu nicht geschützten, magnetischen Nanokolloiden gleicher Größe ist anhand der nachfolgenden Beispiele dargestellt (Beispiele 1 bis 7, Tabelle 2, Abb. 1a, 1b, 3 und 5).

Beispiel 1

1,3 g (1,43 mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) werden unter Schutzgas Argon in einem 500 ml-Kolben in 50 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 2,61 g (4,61 mmol) $(C_8H_{17})_4NBF_3H$ in 27 ml THF versetzt. Hierzu tropft man unter Lichtausschluß bei Raumtemperatur innerhalb 14 h eine Lösung von 0,146 g (0,48 mmol) AuCl_3 in 185 ml THF. Von evtl. ausgefallenen Reaktionsprodukten filtriert man über eine D4-Glasfritte ab und engt die resultierende Lösung ein. Nach 3 h Trocknen im Vakuum (0,1 Pa) bei 40°C erhält man 5,5 g braunschwarzes, wachsartiges, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 3, Abb. 1a und 3).

Zur Bestimmung der Magnetisierung wird 1 g eines getrockneten Metallkolloides in 2 ml Lösungsmittel (Toluol, THF) redispergiert und in einem offenen zylindrischen Glasgefäß mit einem Durchmesser von 2 cm auf der Magnetwaage plaziert. Bei der Verwendung eines NdFeB-Magneten mit einer hohen Magnetfeldstärke von $BR = 1.1 \text{ T}$ und einem geringen Abstand Magnet zu Metallkolloid von 5 mm, kann davon ausgegangen werden, daß die Kolloidpartikel in der Flüssigkeit magnetisch gesättigt sind. Daher ist das zur Zeit t gemessene Gewichtsverhältnis $G_0/G(t)$ gleich dem Verhältnis der Magnetisierung zur Zeit t zur Anfangsmagnetisierung: $J(t)/J_0$.

Beispiel 2

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,287 g (3 mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK3) in 100 ml THF, 5,55 g (9,8 mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 58 ml THF, tropft 0,3 g (1 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 377 ml THF innerhalb 14 h zu und erhält 13,5 g braunschwarzes, viskoses, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 9, Abb. 1a). 5

Beispiel 3

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,9 g (1 mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) in 40 ml THF, versetzt mit 0,55 g (1,5 mmol) $Al(octyl)_3$ und tropft 0,1 g (0,33 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 94 ml THF innerhalb 16 h zu und erhält 2,2 g braunschwarzes, Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 7). 10

Beispiel 4

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 2,9 g (3,2 mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK2) in 80 ml THF, 6,0 g (10,6 mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 32 ml THF und tropft 0,37 g (1,1 mmol) $PtCl_4$ gelöst in 306 ml THF innerhalb 16 h zu. Man erhält 14,5 g Pt-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 13). 15

Beispiel 5

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,9 g (1,1 mmol Fe) Fe-Kolloid (Kennung: MK4) in 40 ml THF, 0,18 g (1,7 mmol) $LiBEt_3H$ gelöst in 2 ml THF und tropft 0,11 g (0,36 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 112 ml THF innerhalb 16 h zu. Man erhält 1,3 g Au-geschütztes Fe-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 11). 20

Beispiel 6

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 3,1 g (3 mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK5) in 300 ml THF, 5,43 g (9,6 mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 33 ml THF, tropft 0,3 g (1 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 500 ml THF innerhalb 18 h zu. Man erhält 13,5 g dunkelbraunes, wachsartiges, Au-geschütztes Co-Kolloid (Tabelle 2, Nr. 16, Abb. 1b und 5). 25

Beispiel 7

Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch 0,83 g (5 mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK7) in 300 ml THF, 5,43 g (9,6 mmol) $(C_8H_{17})_4NBEt_3H$ gelöst in 33 ml THF und tropft 0,3 g (1 mmol) $AuCl_3$ gelöst in 300 ml THF innerhalb 16 h zu. Man erhält 7,2 g schwarzbraunes, viskoses, Au-geschütztes Co-Kolloid. (Tabelle 2, Nr. 17). 30 35

Beispiel 8

(Vergleichsbeispiel Gold-Plating von Co-Kolloid)

Man löst 6,5 g (6 mmol Co) Co-Kolloid (Kennung: MK6) unter Schutzgas Argon in einem 500 ml-Kolben in 250 ml Toluol und versetzt bei Raumtemperatur mit 0,3 g (1 mmol) festem $AuCl_3$. Innerhalb von 16 h löst sich das $AuCl_3$ auf, und es bildet sich eine braunschwarze Lösung mit geringen Mengen eines feinverteilten, grauschwarzen Niederschläges. Man trennt hiervon über eine D4-Glasfritte ab und erhält nach Einengen und 3 h Trocknen in Vakuum (0,1 Pa) bei 30°C 6,8 g schwarzes, festes Co-Au-Kolloid. (Abb. 1b und 6). 40 45

50

55

60

65

Tabelle 1

Eingesetzte Magnetmetallkolloide

Nr.	Metallkolloid		mittlere Partikelgröße [nm]	Kennung
	Metall	Stabilisator		
10	1 Fe	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCl	2-3	MK1
	2 Fe	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	3-4	MK2
15	3 Fe	N-Lauroylsarkosin Na-Salz	5-6	MK3
	4 Fe	2-(Dimethyldodecylammonio)acetat <i>Rewoteric AM DML,</i>	-	MK4
20	5 Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCl	2-3	MK5
	6 Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	2-3	MK6
	7 Co	<i>Korantin SH (BASF)</i>	7-11	MK7
25	8 Ni	(C ₈ H ₁₇) ₄ NCl	2-3	MK8
	9 Fe ₂ Co	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	2-3	MK9

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2: Synthese von Edelmetall-geschützten, magnetischen Nanokolloiden

Nr.	Metallkolloid	Kennung	mmol	THF ml	Reduktionsmittel Formel	mmol	THF ml	Edelmetallsalz Formel	mmol	THF ml	Zeit [h]	Produkt [g]
1	Fe	MK1	3	173	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	48	AuCl ₃	1	370	16	12,8
2	Fe	MK2	1	50	(C ₆ H ₁₃) ₄ NBEt ₃ H	3,2	16	AuCl ₃	0,33	160	14	3,5
3	Fe	MK2	1,43	50	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	4,61	27	AuCl ₃	0,48	185	14	5,5
4	Fe	MK2	1	50	(C ₁₂ H ₂₅) ₄ NBEt ₃ H	3,2	16	AuCl ₃	0,33	160	14	4,5
5	Fe	MK2	2,9	100*	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,3	24	AuCl ₃	1	303	16	12,7
6	Fe	MK2	2,9	100	LiBEt ₃ H	4,4	22*	AuCl ₃	1	303	18	8,8
7	Fe	MK2	1	40	Al(octyl) ₃	1,5	-	AuCl ₃	0,33	94	16	2,2
8	Fe	MK2	1	40	Al(octyl) ₃	1,5	-	Au[(octyl)4N]Br ₃ Cl ₃	0,33	94	16	2,4
9	Fe	MK3	3	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,8	58	AuCl ₃	1	377	16	5,8
10	Fe	MK3	1,64	57,5	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	5,62	17	AuBr ₃	0,55	250	16	3,1
11	Fe	MK4	1,1	40	LiBEt ₃ H	1,7	2	AuCl ₃	0,36	112	16	1,3

* Lösungsmittel Toluol

Tabelle 2: Fortsetzung

Nr.	Metallkolloid Metall	Kennung	mmol	THF ml	Reduktionsmittel Formel	mmol	THF ml	Edelmetallsalz Formel	mmol	THF ml	Zeit [h]	Produkt [g]
12	Fe	MK2	3,1	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	29	Pd(CH ₃ COO ⁻) ₂	1	278	16	12,2
13	Fe	MK2	3,2	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	10,6	32	PCl ₄	1,1	306	16	14,5
14	Fe	MK2	2,9	80	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	29	Ag-Neodecanoat	1	278	16	13,2
15	Fe	MK2	2,9	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,3	24	Ag-Neodecanoat	1	323*	18	12,9
16	Co	MK5	3	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	33	AuCl ₃	1	500	18	13,5
17	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	9,6	33	AuCl ₃	1	300	16	7,2
18	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	19,2	66	AuCl ₃	2	600	16	12,6
19	Co	MK7	5	300	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	28,8	99	AuCl ₃	3	900	16	18,0
20	Ni	MK9	2,76	97	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	8,83	26,7	AuCl ₃	0,92	340	16	12,2
21	Fe ₂ Co	MK10	3,2	100	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBEt ₃ H	10,6	27,8	AuCl ₃	1,1	300	16	12,1

* Lösungsmittel Toluol

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Edelmetall-geschützten, antikorrosiven Metall- und Legierungskolloiden, **durch gekennzeichnet**, daß zuvor oder in-situ hergestellte magnetische Nanokolloide in Lösung mit starken Reduktionsmitteln behandelt und die resultierenden Mischungen mit Edelmetallsalzen versetzt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als zuvor oder in-situ hergestellte, magnetische Nanokolloide Fe-, Co-, Ni- oder Fe/Co-Kolloide eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als starke Reduktionsmittel Hydride der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 3 des Periodensystems der Elemente oder komplexe Hydride derselben Elemente oder des Tetraalkylammoniums eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als starke Reduktionsmittel reduzierend wirkende metallorganische Verbindungen der Elemente der Hauptgruppen 1 bis 4 des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden.

5. Magnetische Nanokolloide mit einer Partikelgröße von kleiner 20 nm, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Partikel mit einer Edelmetallhülle versehen sind und ausweislich ihres Magnetogramms sowie ihrer UV/Vis-Spektren länger als 20 Stunden gegen Korrosion stabil sind.
6. Magnetische Nanokolloide nach Anspruch 5, wobei als Edelmetall Au und als magnetische Partikel Fe eingesetzt werden und die länger als 100 Stunden gegen Korrosion stabil sind.
7. Magnetische Nanokolloide nach Anspruch 5, wobei als Edelmetall Au und als magnetische Partikel Co eingesetzt werden und die länger als 20 Stunden gegen Korrosion stabil sind.
8. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 als magnetische Flüssigkeit mit hoher Sättigungsmagnetisierung bei gleichzeitig niedrigem Füllgehalt in einer Magnetfluiddichtung.
9. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 durch Aufbringung einer weiteren, zellverträglichen Beschichtung als magnetische Zellmarkierung.
10. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 zur magnetischen Zellsparation.
11. Verwendung der magnetischen Nanokolloide entsprechend den Ansprüchen 5 bis 7 zur magnetooptischen Informationsspeicherung.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)

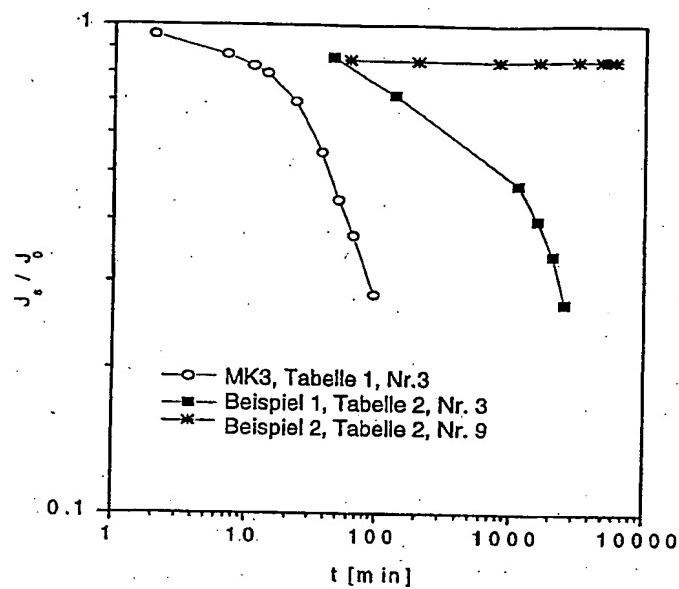


Abbildung 1a:
Korrosionsbeständigkeit von Fe-Kolloiden mit und ohne Au-Schutz

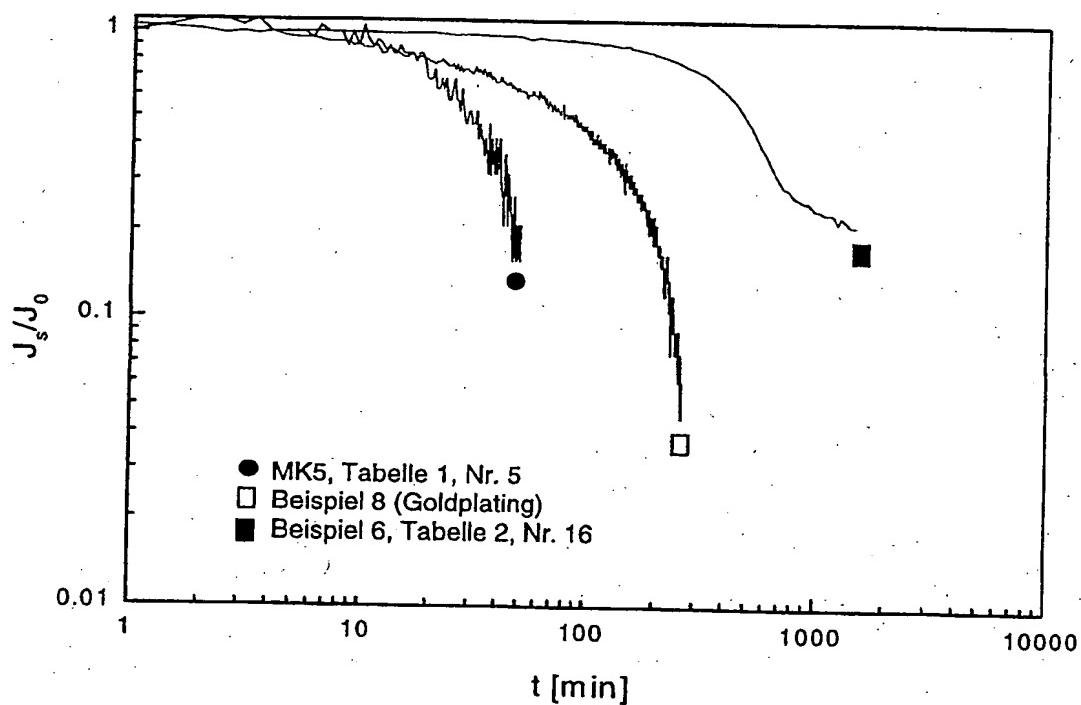


Abbildung 1b:
Korrosionsbeständigkeit von Co-Kolloiden mit und ohne Au-Schutz

Abbildungen 2-5

UV-VIS-Spektren von Kolloid-Lösungen in THF, Schichtdicke: 1mm

— Kolloid unter Inertgas ······ Kolloid unter Luft

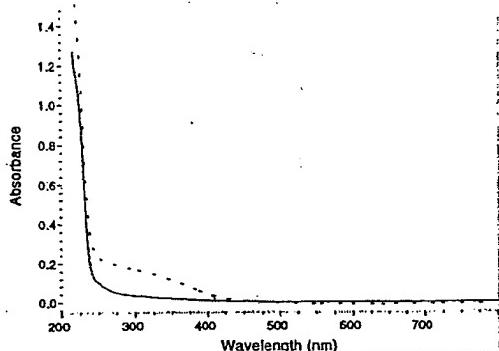


Abbildung 2
Eingesetztes Magnetmetallkolloid
(Kennung: MK2), Tabelle 1, Nr. 2

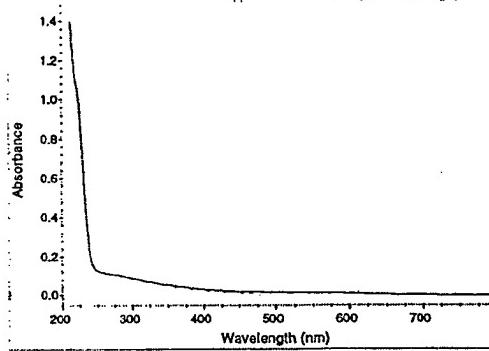


Abbildung 3
Edelmetall-geschütztes
Magnetmetall-kolloid, Beispiel 1,
Tabelle 2, Nr. 3

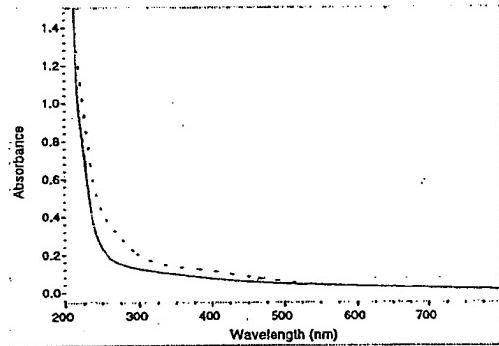


Abbildung 4
Eingesetztes Magnetmetallkolloid
(Kennung: MK5), Tabelle 1, Nr. 5

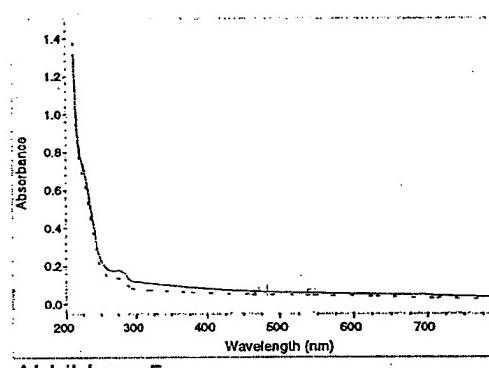


Abbildung 5
Edelmetall-geschütztes
Magnetmetall-kolloid, Beispiel 6,
Tabelle 2, Nr. 16

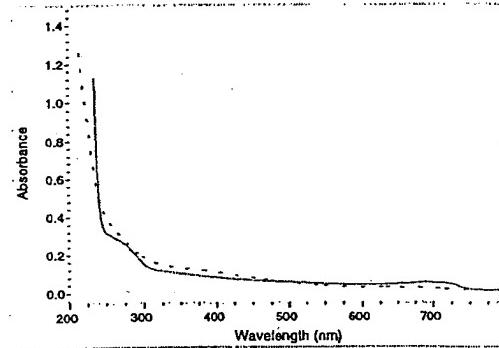


Abbildung 6
Vergleichsbeispiel Gold-Plating von
Co-Kolloid Beispiel 8